

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **54068890 A**

(43) Date of publication of application: **02.06.79**

(51) Int. Cl

C08F 20/14

C08F 2/38

(21) Application number: **52134728**

(22) Date of filing: **11.11.77**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **HONDA MAKOTO
HOSOYA KAZUHIRO
OZAWA KOHEI
KURITA JIRO**

**(54) PREPARATION OF SOLVENT-RESISTANT
ACRYLIC RESIN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare an acrylic resin having improved solvent resistance, by adding a chain transfer agent to the polymerization system of a monomer solution consisting mainly of methyl methacrylate to control the molecular weight distribution of the resulting acrylic resin in a specific range.

CONSTITUTION: Suspension polymerization of a monomer solution containing methyl methacrylate (M) or

MA and 50 wt.% or less of an acrylate is started in the presence of a polymerization initiator. At a conversion of 15W60 wt.%, 0.01W 5 wt.% based on the monomer weight of a chain transfer agent is added by portions or continuously to control the polymerization, thus giving a viscosity-average molecular weight of 50,000W300,000 and a ratio (Mw/Mn) of the weight-average to the number-average molecular weight of 2.3W6.0 measured by the gel permeation chromatography. At a conversion 399 wt.%, the polymerization is completed.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-68890

⑬Int. Cl.²
C 08 F 20/14
C 08 F 2/38

識別記号 ⑭日本分類
26(3) B 162.1
26(3) A 102

⑮内整理番号 ⑯公開 昭和54年(1979)6月2日
7823-4 J
6358-4 J

⑰発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁) +

⑲耐溶剤性アクリル樹脂の製造方法

⑲発明者 小沢公平

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭化成工業株式会社内

⑳特願 昭52-134728

同

㉑出願 昭52(1977)11月11日

栗田治郎

㉒発明者 本多允

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭化成工業株式会社内

㉓細谷和弘

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭化成工業株式会社内

同

㉔出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通1丁目25番

地ノ1

㉕代理人 弁理士 阿形明

明細書

1.発明の名称 耐溶剤性アクリル樹脂の製造方法

3 重合率が1.5~6.0重量%の範囲内で必ず添加操作が完了するように連続的に連鎖移動剤を添加する特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 单量体重量に基づき、0.01~5重量%の連鎖移動剤を添加する特許請求の範囲第2項又は第3項記載の方法。

5 連鎖移動剤がアルキルメルカバタン類、チオエノール類、チオグリコール酸類及びチオグリコール酸エステル類の中から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第4項記載の方法。

3.発明の詳細な説明

本発明は重合反応中に連鎖移動剤を添加し、分子量分布を特定の範囲に調整することによつて、耐溶剤性が改良された成形用アクリル樹脂を製造する方法に関するものである。

従来、アクリル樹脂は、透明性、光沢、表面硬度、耐候性、機械的強度、耐熱変形性などの性質が優れているので、成形材料として各方面に広く

2.特許請求の範囲

1 メタクリル酸メチル単独又はメタクリル酸メチルと多くとも50重量%までのアクリル酸エステルを含む单量体溶液を重合開始剤の存在下で懸滴重合するに当り、重合開始から重合完結に至る間に1回以上あるいは連続的に連鎖移動剤を添加することにより、粘度平均分子量が5~30万、ゲルバー・ミニエーシヨンクロマトグラフイー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が2.3~6.0の範囲の共重合体が得られるよう調整することを特徴とする射出又は押出用の耐溶剤性アクリル樹脂の製造方法。

2 重合率が1.5~6.0重量%の範囲内で少なくとも1回連鎖移動剤の添加を行う特許請求の範囲第1項記載の方法。

ル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸(2-エチルヘキシル)などを共重合したりまたは滑剤、可塑剤、例えばステアリルアルコール、セチルアルコール、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)等を添加することが一般に行われている。しかしこの手段は、熱変形温度を低下させるので、おのずと共重合率や添加量に限度がある。このようにアクリル樹脂は成形加工面及び熱変形温度など実用上の面から、重合度、共重合率、添加剤の種類や量などに制限を受けるため、成形加工性、耐溶剂性、実用物性を同時に満足させる成形材料はこれまで知られていなかつた。

本発明者らは、アクリル樹脂の有するこのようないくつかの難点を改良すべく鋭意研究した結果、重合反応中に連鎖移動剤を添加しアクリル樹脂の分子量分布を特定の範囲に調整することによって耐溶剂性を著しく向上させることを見出し、本発明をなすに至つた。

すなわち本発明によれば、メタクリル酸メチル

利用されている。

しかし、このものは、エタノール、塗料用シンナーなどの有機溶剤に接触する場合、例えばアクリル樹脂成形品にエタノールを希釈剤とした帯電防止剤を塗布する場合、シンナーのような有機溶剤を用いて印刷や塗装を行う場合、アクリル樹脂板を曲げ加工して塩化メチレンなどで接着する場合などにしばしばクレージングやクラックが発生し、アクリル樹脂の長所の一つである優れた外観をそこなうという欠点がある。

アクリル樹脂の耐溶剂性、すなわち有機溶剤に接触したときにクレージングやクラックを生じにくいという性質は、共重合される単量体の種類や割合、平均重合度あるいは、成形加工に際して添加される滑剤、可塑剤などの種類や量に左右されるが、一般に重合度の高い方が良好である。しかし、成形性を考慮すれば重合度が高くなると溶融粘度が高くなり成形しにくくなるため、無制限に重合度を上げるわけにはゆかない。また成形加工時の溶融粘度を低くするためにアクリル酸エステ

を主成分とする単量体溶液を懸濁重合法によつて重合を開始し、重合反応中に連鎖移動剤を添加して、分子量を5～30万の範囲に、GPC(ゲルパーキュエーションクロマトグラフィー)で測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)を2.3～6.0の範囲に調整することにより耐溶剂性に優れたアクリル樹脂成形材料を容易に得ることができる。

本発明のアクリル樹脂は、メタクリル酸メチルの単独重合あるいはメタクリル酸メチルと50重量%まで、好ましくは20重量%までのアクリル酸エステルとの共重合体である。アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸(2-エチルヘキシル)などがある。このアクリル樹脂には必要に応じて可塑剤、滑剤、離型剤、安定剤、色剤等一般的な添加剤を加えることができる。該アクリル樹脂の平均分子量は5～30万の範囲になければならない。5万未満では機械的強度の低下のため実用に耐えず、30万を越す場合は溶融

粘度が著しく高くなるため事実上成形加工が不可能になる。なお、ここでいう分子量とは粘度平均分子量であり、クロロホルムを溶媒として20℃で極限粘度を測定し次式に従つて求めたものである。

$$[\eta] = 4.85 \times 10^{-4} M^{0.8} (\text{dL/g})$$

(ただし $[\eta]$ はクロロホルム溶媒20℃における極限粘度であり、 M は粘度平均分子量である。)

この場合、粘度平均分子量が5～30万は上式における極限粘度 $[\eta]$ が0.028～0.117(dL/g)に相当する。

本発明において、アクリル樹脂の耐溶剂性を向上するためにはGPCで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が2.3～6.0の範囲にあることが必要である。この比(M_w/M_n)が2.3より低い場合実質的に耐溶剂性は向上しない。この比(M_w/M_n)が6.0を越える場合は機械的強度が低下するので実質的に使用できない。これは機械的強度が低下する低分子の成分を多く含むようになるためと考えられる。こ

$$M_n = \frac{Q_M \sum H_i}{Q_P \sum \left(\frac{H_i}{M_i(p)} \right)} \quad (2)$$

の比(M_w/M_n)は特に好ましくは2.5~6.0の範囲である。

GPCの分子量分布の測定は一般には、例えば文献「グルクロマトグラフイー(基礎編)」(武田、他著:講談社発行、97~122頁)のように行われる。

ここでいうアクリル樹脂の分子量分布とは、次のように測定されたものである。

カラムとして日SG-20.50(島津製作所製)2本を使用し、ブレンシヤーケミカル社製の標準ポリスチレンを用いて検量線をつくり、0.5重量%のアクリル樹脂のGPCによって得られた溶出曲線を等分割し、分割点における曲線の高さを測定し、次式により重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)を求める。分割点は少なくとも10以上必要である。溶媒としてはテトラヒドロフランを用い、流量1~1.5 ml/min、30℃で測定を行う。

$$M_w = \frac{Q_M \sum [H_i M_i(p)]}{Q_P \sum H_i} \quad (1)$$

(ただし H_i は分割点 i における溶出曲線の高さ、 $M_i(p)$ は分割点 i における標準ポリスチレンの分子量、 Q_M, Q_P はアクリル樹脂とステレン樹脂の Q 因子であり、それぞれ3.9と4.1である。)

しかしながら単量体に開始剤、連鎖移動剤を加えて単に従来知られている手段で重合するだけでは(M_w/M_n)の比は1.9~2.2の範囲の重合物しか得られないものである。

上記の分子量が5~30万で重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が2.3~6.0の範囲にあるアクリル樹脂を製造する方法に関して銳意研究した結果、本発明者らは公知の懸濁重合法によつて、重合を開始し、重合を完結させる間に1回以上あるいは連続的に懸濁相に連鎖移動剤を添加し、該アクリル樹脂を製造する方法が工業的に有用であることを見出した。ここでいう重合の完結とは、重合率が99重量%を

越えた状態をさす。公知の懸濁重合法においては、メタクリル酸メチルを主成分とする単量体溶液に公知の重合開始剤、連鎖移動剤、また必要に応じて滑剤、離型剤、可塑剤、安定剤等を溶解し公知の懸濁剤の存在下で水の中に該混合溶液を懸濁させ50~120℃の温度で重合する。公知の重合開始剤としては、ベンゾイルバーオキシド、アツビスイソブチロニトリル、ラクロイルバーオキシドなどのラジカル開始剤がある。公知の連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン、チオエノール類、チオグリコール酸又はチオグリコール酸アルキルエステル又はメトキシエステルなどがあり、分子量の調整にはこれらの添加量を増減して行う。また公知の懸濁剤としては、ポリメタクリル酸カリウム、メチセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、炭酸マグネシウムなどがある。本発明において、重合を開始する前の単量体溶液中に存在する連鎖移動剤の量は、連鎖移動剤の種類によつて異なるが単量体量の0~1重量%であり、好ましくは0.01~0.6

重量%である。また重合反応中に添加する連鎖移動剤の量は、単量体量の0.01~5重量%であり、好ましくは0.01~3重量%である。添加する回数は1回以上あるいは連続的に添加し、種類としては最初に添加するものと同一でもよく、また異つてもよい。添加する時期は重合率15~60重量%の間であることが好ましい。

なお、懸濁粒子の重合率は、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤を加えたアセトンに懸濁液を加えて溶解し、未反応単量体をガスクロマトグラフイーにより定量を行つた後、該アセトン溶液にメタノールを加えて重合物を沈殿させ洗浄乾燥後、重量を測定し未反応単量体と重合物の量比より計算を行う。

以上のように本発明により耐溶剤性アクリル樹脂は容易に得られ、工業的にも有用である。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。
実施例1

メタクリル酸メチル9.0重量部、アクリル酸メチル1.0重量部、ラクロイルバーオキシド0.2重

特開昭54-68890(4)

温度(試験法はASTM-D648、荷重264PSI)は84℃であつた。

比較例1

重量部、ロードデシルメルカブタン0.24重量部からなる単量体溶液4000gを水250重量部、ボリメタクリル酸カリウム1重量部からなる懸濁相4000gに懸濁させ、重合温度80℃で重合を開始し、重合開始後70分にロードデシルメルカブタン0.25重量部添加した。この時の重合率は40重量%であつた。さらに反応を続行して重合を完結させ生成した樹脂をろ過洗浄し、乾燥した。得られた樹脂をペレット化し、一部を射出成形機(住友重機機械製ネオマット47/28)を用いて成形し透明な平板状の射出成形品($3\text{mm}^t \times 20\text{mm}^w \times 130\text{mm}^l$)を得た。射出条件はシリンダー温度230℃、射出圧600kg/cm²金型温度50℃である。得られた成形品を20℃、湿度60%で24時間調湿したのち、25℃のエタノール及びキシレン溶剤中1分間浸せきしてクラックの発生状態を観察した結果いずれも全くクラックの発生は認められなかつた。得られた樹脂の極限粘度は0.050dL/gであり、GPC(島津製作所機器LC-1)で測定した(Mw/Mn)は2.0であつた。また成形品の耐熱変形

実施例1において、ロードデシルメルカブタン量を0.34重量部に変更した単量体溶液を重合反応途中でロードデシルメルカブタンを追加添加せずに重合を完結させる。得られた樹脂を実施例1と同様に耐溶剤試験を行つた結果、クラックが多数発生した。この樹脂の極限粘度は0.050dL/gであり(Mw/Mn)は2.0であつた。

実施例2

メタクリル酸メチル9.8重量部、アクリル酸エチル2重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部、ローオクチルメルカブタン0.15重量部からなる単量体溶液4000gを水250重量部、ボリメタクリル酸カリウム1重量部からなる懸濁相4000gに懸濁させ、重合温度80℃で重合を開始し、重合開始後40分にローオクチルメルカブタン0.27重量部添加した。この時の重合率は25重量%であつた。実施例1と同様にペレット

化し、耐溶剤試験を行つた結果、ごく小さいクラックしか発生しなかつた。この樹脂の極限粘度は0.061dL/gであり、(Mw/Mn)は2.3であつた。また成形品の耐熱変形温度は89℃であつた。

実施例3

実施例2と同様に重合開始し、重合開始後30分にローオクチルメルカブタン0.15重量部追加添加した。この時の重合率は20重量%であつた。さらに重合開始後70分にローオクチルメルカブタンを0.27重量部追加添加した。このときの重合率は40重量%であつた。さらに反応を続行し、重合を完了した。実施例1と同様に耐溶剤試験を行つた結果、クラックが全く発生しなかつた。この樹脂の極限粘度は0.053dL/gであり、(Mw/Mn)は4.3であつた。

比較例2

メタクリル酸メチル9.4重量部、アクリル酸エチル6重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部、ロードデシルメルカブタン0.17重量部からなる単量体溶液4000gを水250重量部、ボリメタクリル酸カリウム1重量部からなる懸濁

相4000gに懸濁させ、重合温度75℃で重合を開始し、重合開始後80分でロードデシルメルカブタン2.7重量部追加添加した。このときの重合率は45重量%であつた。さらに重合を続行し重合を完了した。実施例1と同様にペレット化したが、機械的強度が低下し使用することができなかつた。この樹脂の極限粘度は0.051dL/gであり(Mw/Mn)は6.3であつた。

実施例4

メタクリル酸メチル8.6重量部、アクリル酸エチル1.4重量部、ラワロイルバーオキシド0.3重量部、ローオクチルメルカブタン0.13重量部からなる単量体溶液を実施例1と同様に重合を開始し、重合開始後15分にローオクチルメルカブタン0.31重量部を追加添加した。このときの重合率は10重量%であつた。さらに重合を続行し、重合を完了した。実施例1と同様に耐溶剤試験を行つた結果、ごく小さいクラックしか発生しなかつた。この樹脂の極限粘度は0.051dL/gであり(Mw/Mn)は2.4であつた。また成形品の耐熱変形

特開昭54-68890(5)

押出機でペレット化することができなかつた。この樹脂の極限粘度は $0.12\ell/\eta$ であり、(M_w/M_n)は2.5であつた。

実施例5

メタクリル酸メチル7.5重量部、アクリル酸メチル2.5重量部、ラクロイルバーオキシド0.3重量部、ローオクチルメルカプタン0.40重量部からなる単量体溶液を実施例1と同様に重合を開始し、重合開始後70分にロードデシルメルカプタン1.3重量部追加して添加し、重合を続行し、重合を完結した。得られた樹脂をペレット化したが機械的強度が低下し使用することができなかつた。得られた樹脂の極限粘度は $0.027\ell/\eta$ であり、(M_w/M_n)は2.6であつた。

実施例6

メタクリル酸メチル8.5重量部、アクリル酸メチル1.5重量部、ラクロイルバーオキシド0.3重量部、ロードデシルメルカプタン0.42重量部からなる単量体溶液を、実施例1と同様な条件で重合を開始し、実施例1と同様に重合を行い、完結させ得られた樹脂を耐溶剤試験を行つた結果全くクラックが発生しなかつた。この樹脂の極限粘度は $0.049\ell/\eta$ であり、(M_w/M_n)は2.5であつた。また成形品の耐熱変形温度(試験法はASTM-D648)は65°Cであつた。

実施例7

メタクリル酸メチル9.3重量部、アクリル酸メチル7重量部、アソビスイソブチロニトリル0.1重量部ロードデシルメルカプタン0.08重量部からなる単量体溶液を実施例1と同様に重合を開始し、重合開始後70分にロードデシルメルカプタン0.12重量部追加して添加して重合を続行し、重合を完結した。得られた樹脂は溶融粘度が高すぎ

樹脂をスクリュー径6.5mmの押出機で溶融混練し、500mm巾のシートダイにより押し出し、つや出し3本ロールに導き、つも出し後冷却して押出板を得た。該押出板を切断し塩化メチレンで接着を行つたが、クラックは全く発生しなかつた。得られた樹脂の極限粘度は $0.050\ell/\eta$ であり、GPCで測定した(M_w/M_n)は2.5であつた。

比較例5

実施例6において、ロードデシルメルカプタン量を0.34重量部に変更した単量体溶液を重合反応途中でロードデシルメルカプタンを追加添加せずに重合を完結させる。得られた樹脂を実施例6と同様に押出板を作製し、接着を行つたところ、クラックが多數発生した。この樹脂の極限粘度は $0.050\ell/\eta$ であり、(M_w/M_n)は2.0であつた。

実施例7

実施例1と同様に重合を開始し、同時にロードデシルメルカプタンを $0.2\ell/min$ 量で、開始後80分まで連続的に添加した。このときの重合率は50重量%であつた。さらに重合を続行し、完

了させた。

得られた樹脂を実施例1と同様に耐溶剤試験を行つた結果、全くクラックが発生しなかつた。得られた樹脂の極限粘度は $0.056\ell/\eta$ であり、(M_w/M_n)は3.2であつた。

比較例6

実施例1と同様に重合を開始し重合開始後105分にロードデシルメルカプタン0.25重量部追加添加した。このときの重合率は65重量%であつた。さらに重合を続行し完了させた。

得られた樹脂を実施例1と同様に耐溶剤試験を行つた結果、クラックが多數発生した。得られた樹脂の極限粘度は $0.050\ell/\eta$ であり、(M_w/M_n)は2.2であつた。

実施例8

メタクリル酸メチル10.0重量部、ラクロイルバーオキシド0.2重量部及びロードデシルメルカプタン0.24重量部からなる単量体溶液と実施例1と同様に重合を開始し、実施例1と同条件で重合を完結させ、得られた樹脂の耐溶剤試験を行つ

手続補正書

昭和53年4月6日

特許庁長官
特許出願係
特許出願係2行目
2行目

結果、全くクラックが発生しなかつた。この樹脂の樹脂粘度は0.050/°であり、 (M_w/M_n) は2.50であつた。

特許出願人旭化成工業株式会社

代理人阿形明

1. 事件の表示 昭和52年特許第134728号

2. 発明の名称 耐溶剤性アクリル樹脂の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(住居表示法の実施による表示変更)

住所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003)旭化成工業株式会社

氏名 代表者官崎輝

4. 代理人

〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階

(7182) 代理人阿形明

電話(571)9920番

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄
及び発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正します。
- (2) 明細書第3ページ第14行、第16行、第17行及び第19行の「重合度」を「分子量」に訂正します。
- (3) 同第4ページ第10行の「重合度」を「分子量」に訂正します。
- (4) 同第6ページ第3行及び第7行の「20℃」を「25℃」に訂正します。
- (5) 同第6ページ第19行の「低分子」を「低分子量」に訂正します。
- (6) 同第8ページ第1行の式中の「 $\frac{Q_M \sum H_1}{Q_p \sum \left(\frac{H_1}{M_1(p)} \right)}$ 」を「 $\frac{Q_M \sum H_1}{Q_p \sum \left(\frac{H_1}{M_1(p)} \right)}$ 」に訂正します。
- (7) 同第8ページ第4行の「 $Q_M Q_p$ 」を「 $Q_M Q_p$ 」に訂正します。
- (8) 同第11ページ第6行の「0.25重量%」を「0.25重量部」に訂正します。

特許請求の範囲

- 1 メタクリル酸メチル単独又はメタクリル酸メチルと多くとも50重量%までのアクリル酸エステルを含む単量体溶液を重合開始剤の存在下で懸濁重合するに当り、重合開始から重合完結に至る間に1回以上あるいは連続的に連鎖移動剤を添加することにより、粘度平均分子量が5~30万、ゲルバーミュエーションクロマトグラフイー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が2.3~6.0の範囲の重合体が得られるよう調整することを特徴とする射出又は押出用の耐溶剤性アクリル樹脂の製造方法。
- 2 重合率が15~60重量%の範囲内で少なくとも1回連鎖移動剤の添加を行う特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3 重合率が15~60重量%の範囲内で必ず添加操作が行われているよう連続的に連鎖移動剤を添加する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 4 单量体重量に基づき、0.01~5重量%の連鎖移動剤を添加する特許請求の範囲第2項又は第

3 項記載の方法。

5 連鎖移動剤がアルキルメルカバタン類、チオ
フェノール類、チオグリコール酸類及びチオグリ
コール酸エステル類の中から選ばれた少なくとも
1種である特許請求の範囲第4項記載の方法。

特許法第17条の2による補正の掲載
 昭和50年特許願第 134728号(特開昭
 54-68890号 昭和54年6月2日
 発行公開特許公報 54-689号(掲載)につ
 いては特許法第17条の2による補正があったので
 下記の通り掲載する。

手続補正書

昭和54年11月8日

特許庁長官
 特許庁長官
 特許庁長官
 特許庁長官

適

2788

1. 事件の表示 昭和52年 特許願 第134728号

2. 発明の名称 耐溶剤性アクリル樹脂の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏名 (003) 旭化成工業株式会社

代理人 宮崎輝

4. 代理人

〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階

(7162) 井澤士阿形明

電話 (571) 9920番

5. 補正命令の日付 自発



6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

- (1) 明細書第5ページ第2行目の「重合を開始し、」を「重合を開始させ、」に訂正します。
- (2) 同第6ページ第9行目の「分子量が5～30万」を「分子量が5～30万のもの」に、同ページ第10行目の「極限粘度[η]が」を「極限粘度[η]」に、同ページ第12～13行の「向上する」を「向上させる」に訂正します。
- (3) 同第8ページ下から9行目の「上記の分子量が」の前に「本発明者らは」を加入し、同ページ下から6行目の「本発明者らは」を削除し、同ページ下から5行目の「重合を開始し、」を「重合を開始させ、」に訂正します。
- (4) 同第11ページ第4～5行目の「重合を開始し、」を「重合を開始させ、」に訂正し、同ページ第6行目の「0.25重量部」の後に「を」を加入し、同ページ下から8行目の「金型温度50℃」の前に「、」を加入します。
- (5) 同第12ページ第4行目の「ロードデシルメルカブタン」の後に「の」を加入し、同ページ下

から4～3行目の「重合を開始し、」を「重合を開始させ、」に訂正します。

(6) 同第13ページ第7行目の「0.15重量部」の後に「を」を加入します。

(7) 同第14ページ第1～2行目及び同ページ下から8～7行目の「重合を開始し、」をそれぞれ「重合を開始させ、」に訂正し、同ページ第5行目の「実施例1と同様に」の前に「得られた樹脂を」を加入します。

(8) 同第15ページ第6～7行目の「重合を開始し、」を「重合を開始させ、」に同ページ第8行目の「1.3重量部追加して添加し、」を「1.3重量部を追加して、」に訂正し、同ページ下から第5行目の「ロードデシルメルカブタン」の前に「、」を加入し、同ページ下から4行目の「重合を開始し、」を「して重合を開始させ、」に、同ページ下から2行目の「0.12重量部追加して添加して」を「0.12重量部を追加して」に訂正します。

(9) 同第16ページ第8～9行目及び下から2～

1行目の「重合を開始し、」をそれぞれ「重合を開始させ、」に訂正します。

如 同第17ページ第3行目の「つも出し後」を「つや出し後」に、同ページ下から9行目の「完結させる。」を「完結させた。」に訂正します。

如 同第18ページ第7行目の「重合を開始し」を「重合を開始させ、」に訂正し、同ページ第8行目の「0.25重量部」の次に「を」を加入し、同ページ下から3~2行目の「单量体溶液と実施例1と同様に重合を開始し、」を「单量体溶液を実施例1と同様にして重合を開始させ、」に訂正します。